

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 03283266  
PUBLICATION DATE : 13-12-91

APPLICATION DATE : 29-03-90  
APPLICATION NUMBER : 02078667

APPLICANT : NKK CORP;

INVENTOR : YOKOSUKA KOICHI;

INT.CL. : H01M 8/02 H01M 8/06 H01M 8/12

TITLE : SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL OF  
INSIDE REFORMED TYPE



ABSTRACT : PURPOSE: To immediately use hydrocarbon gas as fuel without fuel reformation by a reforming device by providing a fuel reforming catalyst layer on the fuel electrode side of an SOFC via a metal fiber base, or constituting inside the metal fiber base a composite film electrode having catalyst particles stuck thereto.

CONSTITUTION: NiO(nickel oxide) is sprayed to one face of a metal fiber base 1 formed by a laminated body of metal fibers such as Ni fibers, to form a reforming catalyst layer 6. The reforming catalyst layer 6 can be porous one by spraying method and formed into a porous nickel(Ni) catalyst layer. Next, films of a fuel electrode 2, a solid electrolyte 3 and an air electrode 4 are sequentially formed on the other face of the metal fiber base 1 and thus a battery three-layered film 5 is formed whereby a composite film electrode is obtained. The composite film electrode constitutes an electrode for a single cell whose inside can be reformed. Since the capacity of the reforming catalyst layer can be adjusted by varying film thickness, the optimal capacity can be selected.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑯ 日本国特許庁(JP)

⑰ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-283266

⑤ Int. Cl.<sup>9</sup>

H 01 M 8/02  
8/06  
8/12

識別記号

E  
R

庁内整理番号

9062-4K  
9062-4K  
9062-4K

⑬ 公開 平成3年(1991)12月13日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 内部改質式固体電解質型燃料電池

⑱ 特 願 平2-78667

⑲ 出 願 平2(1990)3月29日

⑳ 発 明 者 中 川 大 隆 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社  
内  
㉑ 発 明 者 上 元 好 仁 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社  
内  
㉒ 発 明 者 常 泉 浩 志 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社  
内  
㉓ 発 明 者 門 脇 琢 哉 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社  
内  
㉔ 出 願 人 日本鋼管株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号  
㉕ 代 理 人 弁理士 佐々木 宗治 外1名  
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

内部改質式固体電解質型燃料電池

2. 特許請求の範囲

(1) 燃料電極、固体電解質及び空気電極をこの順序で片面に成膜した金属ファイバー積層体基板の反対面に燃料改質用の多孔質触媒層を成膜してなる複合電極を電池電極本体として構成したことを特徴とする内部改質式固体電解質型燃料電池。

(2) 改質用触媒の焼成粒体をファイバー外面にまぶした状態で焼着してなる金属ファイバー積層体基板と、

この金属ファイバー積層体基板の一面に燃料電極、固体電解質及び空気電極をこの順序で成膜した電池三層膜と

からなる複合電極を電池電極本体として構成したことを特徴とする内部改質式固体電解質型燃料電池。

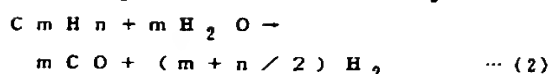
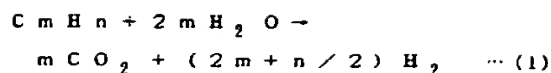
3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

この発明は内部改質式固体電解質型燃料電池に関し、特に炭化水素ガスを電池内部で水蒸気改質して作動させる内部改質式固体電解質型燃料電池に関するものである。

[従来の技術]

衆知のように、固体電解質型燃料電池(以下S O F Cと略称する: Solid Oxide Fuel Cellの一般略称名)では電極表面で電気化学反応を起す燃料は $H_2$ 、COなどのガス成分である。この場合、S O F Cは実験装置規模のものにあっては、上記 $H_2$ 、COなどの燃料ガスは別途にボンベ等で入手したものが使用されている。また、上記の実験室的規模のものよりいくらか進歩した段階のものであっても、S O F C本体とは別置の燃料改質装置により、世間で広く入手可能なメタンやプロパン等の炭化水素を改質して得られたいわば外部改質法による $H_2$ 、COを使用しているのが通例である。改質は技術的に確立された水蒸気改質によって行われており、その反応は以下に示す(1)、(2)式の混合反応である。



(1)、(2)式で示される水蒸気改質は900℃前後の温度で炭化水素 $C_m H_n$ に水蒸気 $H_2 O$ を添加して $H_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$  ( $CO_2$ は非燃料ガス)を得る吸熱反応であるので、前述のようにSOF Cと別置の改質装置を用いる場合には上記の温度を維持するための熱源が必要である。このため、燃料電池から排出される排ガスの熱や余剰燃料(電気化学反応をしなかった燃料)の燃焼熱を利用するなどの内部改質型のSOF Cが提案されてきているが、現在までの所先行文献は見当らない。業界では米国のウェスチングハウス社で円筒型の内部改質式SOF Cを開発中といわれているが、目下その詳細は不明である。

[発明が解決しようとする課題]

上述のように従来のSOF Cでは燃料ガスとして低廉な炭化水素ガスを使用しようとするれば改質

装置を必要とし、燃料改質反応は吸熱反応であるため反応温度を維持するための熱源や装置の設備費・維持費を必要とするなどの大幅なコストアップがネックとなっていた。

また、別の立場からみると、SOF Cは発電効率50%前後が期待されるが、残りは電池内の発熱となり、良好な運転温度を保つために除熱の必要がある。一方、改質反応は吸熱反応なので、原理的には、内部改質型とすることが最も合理的と考えられてきたが、具体的に実現していない。

また、水蒸気改質は、Ni触媒を使って行われる。さらに、SOF Cの燃料電極は、ニッケルジルコニアサーメットが使われるので、燃料電池にそのまま炭化水素と水蒸気を混合して供給しても改質反応が起こり、電気化学反応が起こるが、発電性能がかなり低下する。

このような性能低下の原因を考察すると、改質用触媒はニッケルが最適であるのに対して、燃料電極は、固体電解質(イットリア安定化ジルコニア)と熱膨張差を少なくして接合するために、ニ

ッケルとイットリア安定化ジルコニアの混合物となっているため、改質触媒としての機能が不十分であると考えられる。

以上のほか、内部改質式SOF Cを直接目途とした技術とはいえないが、この発明と同一出願人による実願昭84-38073号では、電池電極を構成する燃料電極のうち、セパレータ(集電板)に近い方は、セパレータの成分(ニッケルが主成分)に近い成分とする構造が提案されているが、この場合には上記のニッケルとイットリア安定化ジルコニアの混合物を燃料電極とするものよりも内部改質に適していると考えられるが、確認されたデータはない。

また、同様の特願昭84-89300号では、ニッケルファイバーを成膜基板としたSOF Cが提案されており、セルの大型化の点からこうした基板の上に電池3層膜を成膜することは、好ましいが、これはそのまま内部改質型とすることは、ニッケルファイバーのみでは表面積が少なく、触媒として不十分のため採用するにはむづかしいという

問題がある。

この発明は上記のような課題を解決するためになされたもので、燃料電極とセパレータ(燃料ガスの流通手段を有する集電板)との間に燃料改質層を設けた廉価かつ発電効率の優れた内部改質式SOF Cを提供することを目的とするものである。

[課題を解決するための手段]

この発明に係る第一の内部改質式SOF Cは、金属ファイバー積層体基板の片面に、燃料電極、固体電解質及び空気電極をこの順に成膜するとともに、もう一方の面に多孔質触媒層を成膜してなる複合電極を電池電極として構成したものである。

また、この発明に係る第二の内部改質式SOF Cは、第一の内部改質式SOF Cにおいて金属ファイバー積層体基板の片面に形成した内部改質用の多孔質触媒層の代りに、金属ファイバー積層体基板を構成する金属ファイバーの外面に改質用触媒粒をまぶす状態で焼着して内蔵させ、基板そのものを改質触媒層として兼用させたものである。

[作用]

この発明においては通常のSOFCの電池三層膜のうちの燃料電極側を金属ファイバー積層基板の一面に接合し、他面に多孔質触媒層を成膜した複合膜体を電池電極として用いて第一の内部改質式SOFCを構成し、電池作動時にはマクロ的には触媒層面に水蒸気と炭化水素燃料ガスとからなる改質用燃料を供給するから、改質用燃料ガスが触媒層を透過して燃料電極の方へ通過する際に前記の(1)、(2)式の反応がおこり、電池内部において $H_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ に水蒸気改質される。その結果、反応しやすい $H_2$ および/又は $CO$ が燃料電極に供給され、電池三層膜においてよく知られたSOFCの電池反応をおこし発電が行われる。

また、第二の内部改質式SOFCでは、改質用触媒を粒状体として直接金属ファイバー積層体基板の内に焼着させて内蔵したので、この基板が改質触媒層として機能するようになり、上述と同様の水蒸気改質を行い、反応しやすい燃料ガスが燃料電極に供給される。

[実施例]

で安定化したジルコニア( $ZrO_2$ )、空気電極4は $LaMnO_3$ 又は $In_2O_3-SrO_2$ によって形成されたそれぞれ膜状体である。以上のようにして得た複合膜電極は第1図に示す構造のものとなり、内部改質可能な電池電極の単電池分の電極を構成している。なお、改質用触媒層はその膜厚によって容量を調整できるので、最適容量を選定できる。

第2図はこの発明の内部改質式SOFCの基本的な単電池構成の一実施例を示す模式断面図である。図において、1～6は第1図で説明したものと同一又は相当部分を示している。第2図は第1図の実施例に示した複合膜電極を端板セパレータ7、7aでサンドイッチすることによって構成した単電池分の内部改質式SOFCを示すものである。電池の集電板で、かつ電池端子板を構成する端板セパレータ7には複合膜電極に当接する側にガス流路となる溝8が形成されており、この溝8の領域に流通するガス流入口9、9a及びガス流出口10、10aが設けられている。Aは空気の流れ、

実施例1；

第1図はこの発明の内部改質式SOFCの一実施例を示す燃料の内部改質可能な複合膜電極の模式断面構成図である。また第4図はその製造方法を説明する製造工程図である。

以下、第4図の(a)、(b)、(c)に示す工程図を参照しながら複合膜電極の構造を説明する。まず、第4図の(a)に示すNiファイバーなどの金属ファイバー積層体からなる金属ファイバー基板1の一面に、第4図の(b)に示すように、NiO(酸化ニッケル)粉末を溶射して改質用触媒層6を成膜する。改質用触媒層6は溶射法によって多孔質のものが得られ、多孔質ニッケル(Ni)触媒層となる。次いで、金属ファイバー基板1の他の面に、第4図の(c)に示すように、順次燃料電極2、固体電解質3、空気電極4を成膜して、電池三層膜5を形成することにより、複合膜電極が得られる。

ここで、例えば燃料電極2はNi-ZrO<sub>2</sub>サーメット、固体電解質3はイットリア( $Y_2O_3$ )

$F + H_2O$ は燃料Fと水蒸気 $H_2O$ の流れを示すものである。なお、実際にはガス流入口9及びガス流出口10は溝8の長さの方向に設けられるが、図面の都合上、横方向に流通するように図示されている。

以上の構造において、ガス流入口9より空気Aを供給しながら、改質しようとする燃料F(例えば炭化水素ガスの $CH_4$ ガス)を水蒸気 $H_2O$ とともに、ガス流入口9aより溝8の領域を通してガス流出口10aの方へ流通させると、改質用触媒層6、金属ファイバー基板1を透過して燃料電極2の表面に達する $F + H_2O$ は改質用触媒層6を通過するときに、水蒸気改質が行われて、図示したように燃料ガス $H_2$ 、 $CO$ 及び非燃料ガス $CO_2$ に改質されて金属ファイバー基板1を通過するから、電池三層膜5の表面に達したとき $H_2$ 、 $CO$ は電池反応を起こし、端板セパレータ7及び7a間に起電力が生じ電圧を発生するようになる。以上のようにして、炭化水素ガスを燃料とした場合、改質用触媒層6の領域で内部改質が行われて

反応しやすい $H_2$ 、 $CO$ ガスが燃料として供給され、熱効率よく反応して $SOFC$ の発電が行われる。

第3図はこの発明による内部改質式 $SOFC$ の他の実施例を示す模式説明図である。本実施例ではバイポーラセパレータ13を介して複合膜電極2個を積層した $SOFC$ を示している。第2図の実施例と同様に操作して、端板セパレータ7、7a間に発生した電池端子間の起電力を外部回路11により取り出し、負荷12が仕事を行うようになっている。

実施例2：

第5図はこの発明の基本的な単電池構成の他の実施例を示す模式図である。図において、1、6を除く2~10aは第1図、第2図の実施例説明で用いた符号と同一又は相当部分を示し、その説明を省略する。

第5図に示した15は $Ni$ ファイバーを主体として形成した金属ファイバー積層体基板と $NiO$ の多孔質体からなる改質用触媒6とを一体化して

を供給できる。これにより金属ファイバー積層体基板1の厚さのままで触媒機能をもつという、構成の簡素化と多機能化が達成される。

第6図は上記複合電極の形成方法を示す製造工程図である。第6図の(a)~(d)の工程順にその製造プロセスを説明する。

第6図の(a)工程において、 $Ni$ のファイバーからなる金属ファイバー基板1を用意する。ついで、第6図の(b)工程のように、この金属ファイバー基板1を容器14の中に入れ、その上から触媒用の $NiO$ のスラリー16を注入して浸漬(ディッピング)して、ファイバー間の空間に詰めて $NiO$ 粒子を含浸させる。含浸させた金属ファイバー積層体基板1を容器より取出し、第6図の(c)工程において焼成を行い、含触媒基板15を形成する。この場合、含浸の状態ファイバーの表面に $NiO$ 粒(粉)がまぶされこれを焼成することによって焼成され $NiO$ が活性化されるとともにファイバー表面に焼着して固着される。さらに、第6図の(d)工程において、含触媒基板15の片面に、

形成した含触媒金属ファイバー基板(以下含触媒基板という)である。すなわち、改質用触媒の機能をもつ例えば $NiO$ の細粒からなる焼成粒体を金属ファイバー基板1を構成する各ファイバーの表面に均一にまぶした状態で焼着して、含触媒基板15を形成したものである。この構成は、実施例1で説明したように、金属ファイバー基板1の弾力性をもち、かつ焼成粒体による表面積の大きい触媒能を有する優れた含触媒基板15を形成するものであり、効率のよい燃料の内部改質法を可能とするものである。

第5図に示したように、含触媒基板15の片面に実施例1の場合と同様に電池三層膜5を形成して、含触媒基板15と電池三層膜5からなる複合電極を電池電極本体とし、これを端板セパレータ7、7aでサンドイッチして電池単セルが構成されている。この構成においては、ガス流入口9aより供給される燃料ガスFが $H_2$ 、 $O$ とともに、含触媒基板15を通過する間に前記(1)、(2)式による水蒸気改質が反応して燃料電極2に $H_2$ 、 $CO$ 等の燃料

第4図の(c)工程と同様に順次燃料電極2、固体電解質3、空気電極4の成膜を行い電池三層膜5を形成して、電池電極の形成を終了する。なお、上記の実施例では、 $NiO$ の $Ni$ 触媒を用いた場合について示したが、同様の作用を有する物質であれば他の触媒物質であっても差支えないことはいうまでもない。

以上実施例1、2によって説明したように、この発明による $SOFC$ は燃料電極側に設けた改質触媒層又は改質触媒粒の作用により、別置の燃料改質装置を必要としないで、内部改質方式により、炭化水素ガスを燃料として使用できる。また、改質用触媒層と電池三層膜が金属ファイバー積層体を介して、又は改質用触媒粒が金属ファイバー積層体の中に詰められて一体形成されるため、金属ファイバー積層体が熱膨張差による歪みを吸収でき、安全な運転が達成される。

〔発明の効果〕

以上のようにこの発明によれば、 $SOFC$ の燃料電極側に金属ファイバー基板を介して燃料改質



用の触媒層を設け、あるいは金属ファイバー基板内に触媒粒を固着させた複合膜電極を構成したので、別置の改質装置による燃料改質を行うことなく、炭化水素ガスを燃料として直接使用できる内部改質式SOFCが安価に提供できる。

その他上述の複合膜電極を採用したことによる構造上の付帯的メリットとして以下に示すいくつかの効果が指摘される。

(1) 改質用触媒を燃料電極に付加したため、改質用触媒として最適な機能性を付与することができ、例えば表面積の大きな多孔質触媒層とするなどによって、改質性能が向上する。

(2) 改質触媒層の容量はその膜厚によって調整できるため、例えばガス通路に触媒を配置する方式では容量が制限を受けることなどに比べると、最適な容量が選定できる。

(3) 改質触媒層と電池三層膜は金属ファイバー積層体を介して形成されるので、熱膨張差による歪みは金属ファイバー積層体が吸収するため、電池三層膜には何の悪影響も及ぼさないし、温度変

化によって電極に割れやはく離をおこすことが少なくなる。

(4) 金属ファイバー積層体そのものを改質触媒とする方式よりも付加した多孔質ニッケル触媒層は触媒表面積を大きくできるので、改質性能が向上し、ひいては電池効率が増大する。

(5) 含触媒基板を用いる場合は複合電極を薄いものとするのが可能である。

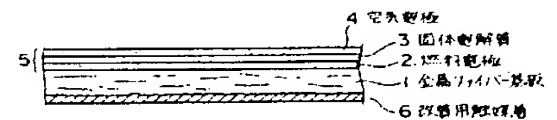
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明の一実施例を示す燃料の内部改質可能な複合膜電極の模式構成断面図、第2図はこの発明の内部改質式SOFCの基本的な単電池構成の一実施例を示す断面図、第3図は他の実施例を示す内部改質式SOFCの模式説明図、第4図は第1図の実施例複合膜電極の製造工程図、第5図はこの発明の他の実施例を示す断面図、第6図は第5図の実施例の複合電極の形成方法を示す製造工程図である。

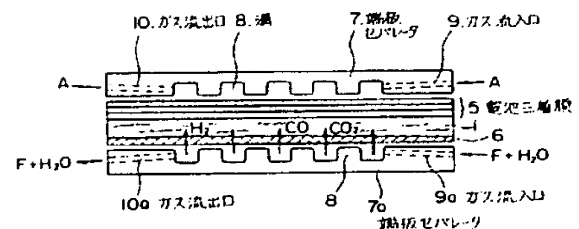
図において、1は金属ファイバー基板、2は燃料電極、3は固体電解質、4は空気電極、5は電

池三層膜、6は改質用触媒層、7、7aは端板セパレータ、8は溝、9、9aはガス流入口、10、10aはガス流出口、11は外部回路、12は負荷、13はバイポーラセパレータ、14は容器、15は含触媒基板、16スラリーである。

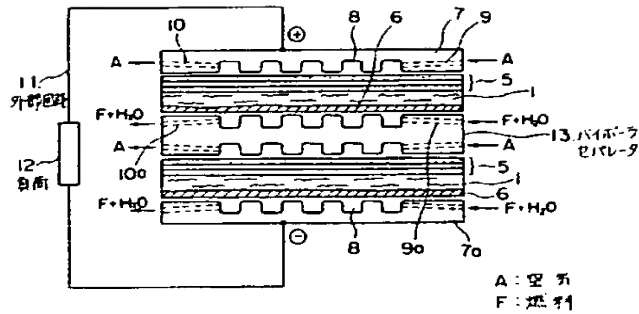
代理人 弁理士 佐々木 宗 治



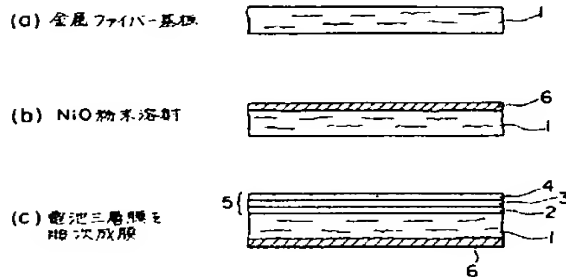
第 1 図



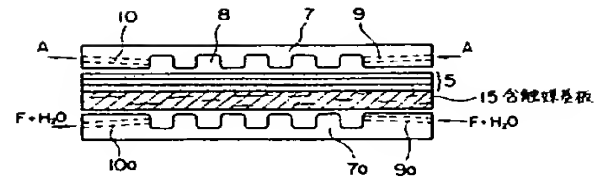
第 2 図



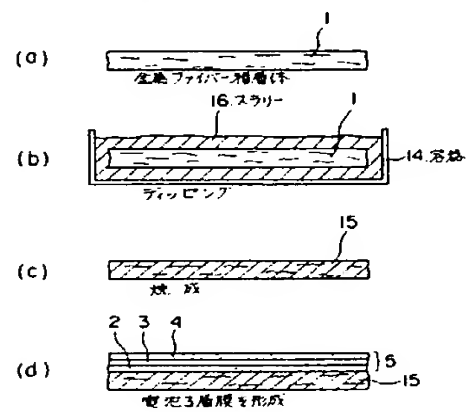
第 3 図



第 4 図



第 5 図



第 6 図

第 1 頁の続き

⑦発 明 者	松 田	英 治	東京都千代田区丸の内 1 丁目 1 番 2 号	日本鋼管株式会 社 内
⑦発 明 者	三 原	浩	東京都千代田区丸の内 1 丁目 1 番 2 号	日本鋼管株式会 社 内
⑦発 明 者	横 須 賀	剛 一	東京都千代田区丸の内 1 丁目 1 番 2 号	日本鋼管株式会 社 内